



09/462387

REC'D	01 SEP 1998
WIPO	PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

22 JUIN 1998  
Fait à Paris, le

### PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

#### SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 05  
Telephone : 01 53 04 53 04  
Telecopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUETE**  
**EN DÉLIVRANCE D'UN**  
**TITRE DE PROPRIÉTÉ**  
**INDUSTRIELLE \***

DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>9.07.1997</b>
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>9708839</b>
CODE POSTAL DU LIEU DE dépôt <b>63000</b>

- |  |
|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> a BREVET D'INVENTION                   |
| <input type="checkbox"/> b CERTIFICAT D'UTILITÉ                            |
| <input type="checkbox"/> c DEMANDE DIVISIONNAIRE                           |
| <input type="checkbox"/> d TRANSFORMATION D'UNE DEMANDE DE BREVET EUROPÉEN |

Pour c et d, précisez Nature, N° et date de la demande initiale

DATE DE dépOT <b>9.07.97</b>
4 NUMERO DU PCUVOIR PERMANENT PG 03701

**2 OPTIONS OBLIGATOIRES au moment du dépôt (sauf pour le certificat d'utilité)**

LE DEMANDEUR REQUIERT L'ESTABLISSEMENT DIFFÉRE DU RAPPORT DE RECHERCHE

OUI  
 NON

SI L'OPTION CHOISIE EST NON ET SI LE DEMANDEUR EST UNE PERSONNE PHYSIQUE, IL REQUIERT LE PAIEMENT ECHELONNÉ DE LA REDEVANCE DE RAPPORT DE RECHERCHE

OUI  
 NON

NATURE NUMERO DATE DE LA DEMANDE INITIALE

**3 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE A QUI TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADDRESSEE**

Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN  
Monsieur Jean-Marie DOUSSAINT  
Service SGD/LG/PI-LAD  
63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 01

5 REFERENCE DU CORRESPONDANT  
P10-1005

6 TÉLÉPHONE DU CORRESPONDANT  
04 73 23 71 71

**7 TITRE DE L'INVENTION**

Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre contenant de la silice.

**8 DEMANDEUR(S) : Nom et Prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination et forme juridique**

N SIREN

Compagnie Générale des Etablissements MICHELIN - MICHELIN & CIE  
Société en commandite par actions.

**9 ADRESSE(S) COMPLÈTE(S)**

12, Cours Sablon - 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 01

PAYS  
France

**10 NATIONALITÉ(S)**

Française

**11 INVENTEUR(S)**

LE DEMANDEUR EST L'UNIQUE INVENTEUR

OUI  
 NON

SI LE DEMANDEUR EST UNE PERSONNE PHYSIQUE, NON IMPOSABLE, IL REQUIERT OU A REQUIS LA REDUCTION DES REDEVANCES\*

OUI  
 NON

- |   |                    |
|---|--------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> DE dépOT                                | REDEVANCES VERSÉES |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE RAPPORT DE RECHERCHE                 |                    |
| <input type="checkbox"/> DE REVENDICATION DE PRIORITÉ                       |                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE REVENDICATION à partie de la "telle" |                    |

**13 DECLARATION DE PRIORITÉ**  
**DU REQUETE DU BÉNÉFICE DE**  
**LA DATE DE dépOT D'UNE**  
**DEMANDE ANTERIEURE**

PAYS D'ORIGINE

DATE DE dépOT

NUMERO

**14**

DIVISIONS

ANTERIEURES À LA PRÉSENTE DEMANDE

N°

N°

N°

N°

**15 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**  
**NOM ET QUALITÉ DU SIGNATAIRE-N° D'INSCRIPTION**

Pour la MFPM  
Mandataire 422-5/S.020

Jean-Marie DOUSSAINT

*Jean-Marie Doussaint*

SIGNATURE DU PRÉPOSE À LA RECEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

*Jean-Marie Doussaint*



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR (si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

### DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30

(P10-1005)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97/08839

### TITRE DE L'INVENTION :

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC VULCANISABLE AU SOUFRE  
CONTENANT DE LA SILICE.**

LE (S) SOUSSIGNÉ (S)

**Compagnie Générale des Etablissements MICHELIN - MICHELIN & CIE**

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

. Monsieur Marc DANIEL

demeurant : 4, rue Paul Gauguin - Les Terrasses du Mirondet  
63170 AUBIERE - France

. Monsieur Gérard LABAUZE

demeurant : 3, rue du Parc de Montjuzet  
63100 CLERMONT-FERRAND - France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 15 juin 1998

Pour la Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN  
Mandataire 422-5/S.020

ROBERT HIEBEL

La présente invention est relative à des compositions élastomères comportant à titre de charge renforçante de la silice, ces compositions présentant, à l'état vulcanisé, des propriétés hystéritiques améliorées.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en oeuvre sous forme de produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatiques tels que, par exemple, des sous-couches, des gommes de liaison entre caoutchoucs de différentes natures ou de calandrage de renforts métalliques ou textiles, des gommes de flancs ou des bandes de roulement et obtenir des pneumatiques aux propriétés améliorées, ces pneumatiques possédant notamment une résistance au roulement réduite.

Pour atteindre un tel objectif, de nombreuses solutions ont été proposées consistant notamment à modifier la nature des polymères et copolymères diéniques en fin de polymérisation au moyen d'agents de couplage ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. La très grande majorité de ces solutions se sont essentiellement concentrées sur l'utilisation des polymères modifiés avec du noir de carbone comme charge renforçante dans le but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère modifié et le noir de carbone, car l'usage de charges blanches renforçantes, notamment la silice, s'est révélé inapproprié en raison du faible niveau de certaines propriétés de telles compositions et, par voie de conséquence, de certaines propriétés des pneumatiques mettant en oeuvre ces compositions. A titre d'exemples illustratifs de cet art antérieur, on peut citer US-A-4 677 165 qui décrit la réaction de polymères diéniques vivants fonctionnalisés à l'aide d'un dérivé de la benzophénone, pour obtenir des polymères aux propriétés améliorées dans des compositions contenant du noir de carbone à titre de charge renforçante. EP-A-0 451 604 décrit à titre d'agent de fonctionnalisation un composant portant une fonction amine et permettant une interaction améliorée entre le polymère modifié et le noir de carbone. Dans le même but, US-A-4 647 625 décrit la fonctionnalisation d'élastomères par réaction d'un polymère vivant avec de la N-méthyl-pyrrolidone. EP-A-0 590 491 et EP-A-0 593 049 décrivent des polymères portant une fonction amine tertiaire en extrémité de chaîne et permettant également une meilleure interaction avec du noir de carbone.

Quelques solutions ont été également proposées concernant l'utilisation de la silice à titre de charge renforçante dans les compositions destinées à constituer des bandes de roulement de pneumatique. On a proposé dans ce but des polymères fonctionnalisés comportant des fonctions alcoxysilanes en bout de chaîne des polymères, comme décrit dans EP-A-0 299 074 et EP-A-0 447 066. Seuls ces polymères fonctionnalisés ont été décrits dans l'art antérieur comme efficaces

pour réduire l'hystérèse et pour améliorer la résistance à l'abrasion, mais la fabrication industrielle de ces polymères pose des problèmes d'évolution de macrostructure lors des étapes de récupération, comme le stripping et le séchage. Pour tenter de résoudre ces problèmes, on a proposé d'utiliser des polymères fonctionnalisés avec des fonctions alcoxysilanes non hydrolysables, comme décrit dans US-A-5 066 721, mais leur efficacité en mélange avec de la silice est réduite. La préparations de polymères diéniques à fonction amine est connue de l'homme de l'art mais ces polymères ne sont pas très efficaces en utilisation avec la silice, comme mentionné dans EP-A-0 661 298.

Cet intérêt pour les compositions renforcées à la silice a été relancé avec la publication de EP-A-0 501 227 qui divulgue une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre obtenue par travail thermo-mécanique d'un copolymère de diène conjugué et d'un composé vinylaromatique préparé par polymérisation en solution avec 30 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère d'une silice précipitée particulière qui présente un excellent compromis entre plusieurs propriétés contradictoires et qui, pour la première fois, permet la commercialisation de pneumatiques ayant une bande de roulement chargée à la silice possédant l'excellent compromis requis.

La présente invention concerne une nouvelle composition de caoutchouc contenant de la silice, ou un mélange de silice et de noir de carbone, à titre de charge renforçante, cette composition présentant des propriétés de mise en oeuvre à cru satisfaisantes et des propriétés améliorées à l'état vulcanisé notamment une excellente hystérèse et un excellent renforcement.

L'invention concerne aussi les bandes de roulement d'enveloppes de pneumatiques qui comportent au moins une composition conforme à l'invention, ainsi que les bandes de roulement qui sont obtenues par vulcanisation de ces bandes de roulement.

L'invention concerne aussi les enveloppes de pneumatiques comportant au moins une composition conforme à l'invention, ainsi que les enveloppes de pneumatiques qui sont obtenues par vulcanisation de ces enveloppes, au moins une composition conforme à l'invention étant utilisée par exemple dans la bande de roulement.

La composition de caoutchouc vulcanisable au soufre conforme à l'invention est caractérisée en ce qu'elle comporte :

- a) au moins un polymère choisi dans l'ensemble constitué par les polymères diéniques, les copolymères oléfine/diène monomère et les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogénés ;
- b) de la silice comme charge ;
- c) au moins un agent favorisant la liaison entre la silice et le polymère, cet agent ayant la formule (I)

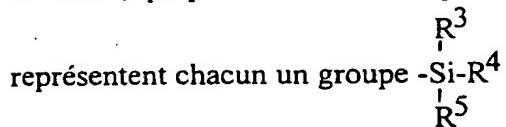


dans laquelle

n est un nombre entier de 2 à 8 ;

$R^1$  et  $R^2$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkylènes substitués ou non substitués ayant un total de 1 à 18 atomes de carbone et les groupes arylènes substitués ou non substitués ayant un total de 6 à 12 atomes de carbone ;

$Z^1$  et  $Z^2$ , qui peuvent être identiques ou différents,



où  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les groupes phényles, les groupes alcoxyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes cycloalcoxyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, à la condition qu'au moins un des  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$  soit un alcoxyde ou un cycloalcoxyde ;

d) au moins une guanidine substituée par au moins deux groupes qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis chacun dans l'ensemble constitué par les groupes alcoyles, aryles ou aralcoyles ;

et en ce qu'elle présente au moins une des caractéristiques suivantes :

- elle comporte au moins un polymère diénique qui comporte au moins un groupe terminal aminé qui lui est lié en extrémité de chaîne, le polymère étant alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol ;
- la composition comporte au moins une amine aliphatique ou cycloaliphatique libre.

Dans ce qui suit, le terme "polymère" couvre à la fois les homopolymères et les copolymères, le terme "copolymère" couvrant les polymères obtenus chacun à partir de deux, ou plus de deux, monomères, par exemple des terpolymères.

Par polymère diénique on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. A titre de diène conjugué on peut citer notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alcoyle en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>)-1,3-butadiène tels que, par exemple, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

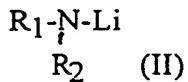
A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, métha-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutyl-styrène, les méthoxy-styrènes, les chloro-styrènes, le vinylmésithylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

Les copolymères peuvent contenir par exemple entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les polymères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employés.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités-1,2 comprise entre 1 % et 80 %, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en liaisons-1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 30 % et 80 %. Dans le cas de copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 50 % en poids, une teneur en butadiène comprise entre 5 et 50 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en unités-1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur en unités trans-1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur en unités-1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur en unités trans-1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %.

Lorsque le polymère diénique comporte un groupe terminal aminé, il est alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol et il peut être un homopolymère ou copolymère obtenu à partir des monomères précités, ce polymère pouvant être obtenu par initiation ou fonctionnalisation.

Dans le cas où le groupe terminal aminé est introduit par initiation, la polymérisation est alors avantageusement réalisée avec un initiateur de type amidure de lithium comme décrit dans la littérature, par exemple dans l'ouvrage de T.C. Cheng, Anionic Polymerization, publié par l'American Chemical Society, Washington, p. 513, 1981 dont le contenu est incorporé ici. Cet amidure de lithium, de formule



dans laquelle  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , indépendamment l'un de l'autre, sont chacun un groupe alkyle, ou forment ensemble un cycloalkyle, le nombre d'atomes de carbone de l'ensemble de  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  étant de préférence de 2 à 15.

A titre préférentiel,  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  peuvent être chacun un radical éthyle, butyle, ou former ensemble un radical cycloalkyle ayant de 4 à 6 atomes de carbone.

L'initiateur de formule (II) est le cas échéant préparé en présence d'un agent polaire comme le tétrahydrofurane, par réaction de l'amine  $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$  correspondante, par exemple l'hexaméthylèneimine, avec un alkyllithium, par exemple le n-butyllithium.

Dans le cas où le groupe terminal aminé est introduit par une fonctionnalisation à l'issue de la polymérisation, ou peut par exemple utiliser les procédés de fonctionnalisation décrits dans EP-A-451 604, EP-A-US 4 647 625, ou dans "Synthesis of polymers with amino end groups. 3. Reactions of anionic living polymers with  $\alpha$ -halo- $\omega$ -aminoalkanes with a protected amino functionality", Kenji Ueda et al, Macromolecules, 1990, 23, pages 939-945.

La polymérisation peut être effectuée en continu ou en discontinu. On effectue généralement la polymérisation à une température comprise entre 20°C et 120°C et de préférence comprise entre 30°C et 90°C.

Les copolymères oléfine-diène peuvent être notamment les EPDM (éthylène-propylène-diène monomère), comme les copolymères éthylène-propylène-hexadiène1-4, les copolymères éthylène-propylène-éthyldénenorbornène, les copolymères éthylène-propylène-dicyclopentadiène, les caoutchoucs butyle, en particulier les copolymères isobutylène-isoprène halogéné le cas échéant. Les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogéné peuvent être par exemple les caoutchoucs isobutylène-paraméthylstyrène halogénés commercialisés par la Société Exxon sous la marque EXXPRO.

Les polymères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion, en solution, en masse ou en phase gazeuse.

La composition conforme à l'invention peut comporter un mélange de deux, ou plus, polymères précédemment définis.

L'amine aliphatique ou cycloaliphatique libre peut être une amine primaire, secondaire ou tertiaire. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs les amines suivantes : les butyl, dibutyl, tributylamines, les pentyl, dipentyl, tripentylamines, les hexyl, dihexyl, trihexylamines, les cyclohexyl, dicyclohexyl, tricyclohexylamines, les benzyl, dibenzyl, tribenzylamines, les octyl, dioctyl, trioctylamines, les décyl, didécylamines, les dodécyl, didodécylamines, la pyrrolidine et les alcoylpyrrolidines, la pipéridine et les alcoylpipéridines, l'examéthylèneimine et les alcoylhexaméthylèneimines, ces amines pouvant être utilisées seules ou en mélange entre elles.

De préférence, la teneur en amine libre, ou en mélange d'amines libres, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.

La guanidine substituée peut être par exemple la triphénylguanidine, la diphénylguanidine, la di-o-tolylguanidine. La composition peut comporter un mélange de deux, ou plus, guanidines substituées.

De préférence la teneur en guanidine substituée, ou en mélange de guanidines substituées, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.

La silice utilisée comme charge peut être toute silice connue de l'homme de l'art présentant une surface BET inférieure ou égale à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , une surface spécifique CTAB inférieure ou égale à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , même si cette amélioration est plus prononcée avec une silice précipitée hautement dispersible. Par silice hautement dispersible on entend toute silice ayant une aptitude à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique très importante observable par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer celles obtenues selon les procédés décrits dans EP-A-0 157 703 et EP-A-0 520 862 ou la silice Zeosil 1165 MP de la Société Rhône-Poulenc, la silice Perkasil KS 430 de la Société Akzo, la silice Hi-Sil 2000 de la Société PPG, les silices Zeopol 8741 et Zeopol 8745 de la Société Huber. L'effet bénéfique est obtenu conformément à l'invention quel que soit l'état physique sous lequel se présente la silice, c'est-à-dire qu'elle se présente sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes, et quelle que soit la surface spécifique de la silice. On peut bien entendu utiliser des coupages de différentes silices et utiliser d'autres charges blanches, comme la craie, le kaolin, l'alumine.

En association avec la silice, on peut utiliser le cas échéant dans la charge renforçante du noir de carbone, notamment tous les noirs commercialement disponibles ou conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et particulièrement dans les bandes de roulement.

De préférence la charge est entièrement constituée d'une ou plusieurs silices, ou elle contient au moins 40 % en poids et avantageusement au moins 50 % en poids d'une silice ou d'un mélange de silices.

La charge renforçante, qui peut donc comporter de la silice sans noir de carbone ou à la fois de la silice et du noir de carbone, présente dans la composition un taux de charge qui peut varier par exemple de 30 à 100 parties en poids pour 100 parties en poids du polymère ou de l'ensemble des polymères.

A titre d'exemples d'agent de formule (I) favorisant la liaison entre la silice, ou l'ensemble des silices, et le polymère diénique, ou l'ensemble des polymères diéniques, on peut citer : les 2,2'-bis(triméthoxysilylémethyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triéthoxysilylpropyl)polysulfures, les 2,2'-bis(triéthoxysilylpropyl)polysulfures, les 2,2'-bis(tripropoxysilylémethyl)polysulfures, les 2,2'-bis(tri-sec-butoxysilylémethyl)polysulfures, les 3,3'-bis(tri-t-butoxyémethyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triéthoxysilylémethyltolylène)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilylémethyltolylène)polysulfures, les 3,3'-bis(triisopropoxypropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(trioctoxypropyl)polysulfures, les 2,2'-bis(2'-éthylhexoxysilylémethyl)polysulfures, les 2,2'-

bis(diméthoxyéthoxysilyléthyl)polysulfures, les 3,3'-  
bis(méthoxyéthoxypropoxysilylpropyl)polysulfures, les 3,3'-  
bis(méthoxydiméthylsilylpropyl)polysulfures, les 3,3'-  
bis(cyclohexoxydiméthylsilylpropyl)polysulfures, les 4,4'-bis(triméthoxysilylbutyl)polysulfures,  
les 3,3'-bis(triméthoxysilyl-3-méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(tripropoxysilyl-3-  
méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(diméthoxyméthylsilyl-3-éthylpropyl)polysulfures, les  
3,3'-bis(triméthoxysilyl-2-méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(diméthoxyphénylsilyl-2-  
méthylpropyl)polysulfures, les 3,3'-bis(triméthoxysilylcyclohexyl)polysulfures, les 12,12'-  
bis(triméthoxysilyldodécyl)polysulfures, les 12,12'-bis(triéthoxysilyldodécyl)polysulfures, les  
18,18'-bis(triméthoxysilyloctadécyl)polysulfures, les 18,18'-  
bis(méthoxydiméthylsilyloctadécyl)polysulfures, les 2,2'-bis(triméthoxysilyl-2-  
méthyléthyl)polysulfures, les 2,2'-bis(triéthoxysilyl-2-méthyléthyl)polysulfures, les 2,2'-  
bis(propoxysilyl-2-méthyléthyl)polysulfures, et les 2,2'-bis(trioctoxysilyl-2-  
méthyléthyl)polysulfures. Un tel agent de liaison est par exemple celui vendu par la Société  
Degussa sous la désignation commerciale Si69 dont la formule moyenne est bis(3-  
triéthoxysilylpropyl)tétrasulfure. Ces polysulfures peuvent être utilisés isolément ou en mélange  
entre eux.

De préférence, dans l'agent de liaison de formule (I), n est supérieur à 2, ou s'il y a plusieurs tels  
agents, au moins 80 % de n est supérieur à 2 pour l'ensemble de ces composés.

De préférence, la teneur en agent de formule (I), ou en mélange de tels agents, est d'au moins 4 %  
en poids par rapport au poids de la silice, ou du mélange de silices, utilisées comme charge.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir les autres constituants et  
additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des plastifiants,  
pigments, antioxydants, du soufre, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, un  
ou des agents de liaison autres que ceux de formule (I) et/ou un ou des agents de recouvrement de  
la silice tels que des polyols, des alcoxysilanes, en plus de l'agent de formule (I). De préférence,  
on n'utilise comme agent de liaison avec la silice qu'un ou plusieurs agents de formule (I) ou si  
d'autres agents de liaison sont présents, le poids du ou des agents de liaison de formule (I) est  
supérieur à 50 % du poids de l'ensemble des agents de liaison.

L'invention est illustrée plus en détail par les exemples qui suivent et qui ne sauraient constituer une limitation de la portée de l'invention.

Dans les exemples, les propriétés des charges, notamment la silice, et des compositions sont évaluées comme suit :

- Viscosité Mooney : ML(1+4) à 100°C mesurée selon la norme ASTM D-1646 ; elle est désignée par la suite comme "ML(1+4)100°".
- Modules d'allongement à 300 % (MA 300), 100 % (MA 100) et 10 % (MA 10) : mesures effectuées selon la norme ISO 37.
- Indices de cassage Scott : mesurés à 20°C (ci-après abrégés en Scott20°), la force de rupture (Fr) est exprimée en MPa et l'allongement à la rupture (Ar) est exprimé en %.
- Pertes hystérotiques : mesurées par rebond à 60°C, la déformation est de l'ordre de 40 % ; ces pertes sont désignées par la suite comme "PH", la déformation étant abrégée en "déf".
- Propriétés dynamiques en cisaillement, selon la norme ASTM D2231-71 (réapprouvée en 1977) : mesures effectuées en fonction de la déformation à 23°C et à 10 hertz. La non linéarité, exprimée en MPa, qui est la différence de module de cisaillement entre 0,15 % et 50 % de déformation crête-crête, est désignée par la suite comme "DeltaG\*". L'hystérèse est exprimée par la mesure de  $\text{tg}\delta$  et G" à 7 % de déformation.

Dans tous les exemples qui suivent les chiffres concernant les divers composants des compositions sont donnés sous forme de parties en poids pour 100 parties en poids d'élastomère ou de mélange d'élastomères (pce), sauf indication différente, et les teneurs en styrène des polymères sont exprimées en % massiques et les teneurs d'enchaînement vinyliques (1,2) des polymères sont exprimés en % par rapport aux unités butadiéniques incorporées.

Exemple 1

On utilise la formule de base F1 suivante :

SBR	100
Silice (1)	80
Huile aromatique	40
Agent de liaison(2)	6,4
ZnO	2,5
Acide stéarique	1,5
Antioxydant (6PPD)	1,9
Cire ozone C32T	1,5
Soufre	1,1
Sulfénamide (CBS)	2
Diphénylguanidine	1,5

(1) = Silice ZEOSIL 1165 (de la société Rhône-Poulenc)

(2) = Agent de liaison: Si69 de la société Degussa

L'abréviation "SBR" représente un élastomère styrène-butadiène choisi parmi les trois produits suivants, qui sont tous polymérisés en solution (SSBR) :

SSBR A : teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ;  
Tg = -38°C ; ML(1+4)100° = 30 ;

SSBR B : même micro et macrostructure que le SSBR A  
(Tg = -38°C ; ML(1+4)100° = 30) mais initié avec l'hexaméthylèneiminelithium HMINLI (amine tertiaire cycloaliphatique fixée en bout de chaîne du SBR) ;

SSBR C : même micro et macrostructure que le SSBR A  
(Tg = -38°C ; ML(1+4)100° = 30) mais contenant de la dodécylhexaméthylèneimine (DDCHMI) libre introduite juste avant l'étape de stripping, après l'arrêt de la polymérisation.

La synthèse de ces élastomères est réalisée selon un procédé discontinu de la façon suivante.

### Préparation du SSBR A

Dans un réacteur de 10 litres contenant 6,4 litres de cyclohexane désaéré on injecte 167 g de styrène, 476 g de butadiène et 1500 ppm de THF. Les impuretés sont neutralisées à l'aide de n-butyllithium puis on ajoute 0,0035 mole de n-BuLi ainsi que 0,0019 mole de tertiobutylate de sodium utilisé comme agent randomisant, la polymérisation est conduite à 55°C.

A 98 % de conversion, le polymère est stoppé à l'aide de 0,0050 mole de méthanol. La solution de polymère est agitée pendant 15 minutes à 55°C.

Le polymère est antioxydé par addition de 0,20 gramme pour cent grammes d'élastomère (pce) de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6- tertiobutylphénol) et 0,20 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylénediamine. Le solvant est éliminé par stripping à la vapeur d'eau et le polymère est séché sur outil à cylindres à 100°C.

La viscosité inhérente du produit est de 1,43 dl/g.

Le pourcentage de styrène (RMN  $^1H$ ) est de 26 %, le taux d'enchaînements vinyliques est de 41 %.

### Préparation du SSBR B

Le SSBR B est préparé dans des conditions identiques à celles décrites pour le SBR A, à l'exception toutefois de l'initiation qui est réalisée à l'aide de 0,038 mole d'hexaméthylèneimine lithiée, utilisée à la place du n-BuLi.

La viscosité inhérente du polymère est de 1,45 dl/g.

### Préparation du SSBR C

Le SSBR C est synthétisé dans des conditions identiques à celles décrites pour le SSBR A à l'exception de la fin de réaction.

30 mEq/kg de dodécylhexaméthylèneimine (0,8 pce) sont ajoutés à la solution polymérique après le stoppage au méthanol et avant l'opération de stripping du solvant à la vapeur d'eau.

Avec les élastomères précités on forme les quatre compositions suivantes.

Composition 1 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR A.

Composition 2 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR B.

Composition 3 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR C.

Composition 4 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR A et qui comporte en outre 0,8 pce de dodécyhexaméthylèneimine (DDCHMI) libre.

La composition 1 est une composition témoin, les compositions 2, 3 et 4 étant conformes à l'invention.

Pour effectuer les mélanges conduisant aux compositions, on opère un travail thermomécanique en deux étapes qui durent respectivement 5 et 4 minutes, en utilisant un mélangeur interne à palettes, avec une vitesse moyenne des palettes de 45 tours/min jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C tandis que l'étape de finition est effectuée à 30°C. Dans le cas de la composition 4, l'addition de l'amine libre (DDCHMI) est réalisée au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

La vulcanisation est effectuée pour toutes les compositions à 150°C pendant 50 min.

On compare entre-elles les propriétés obtenues tant à l'état non vulcanisé qu'à l'état vulcanisé des compositions 1 à 4.

Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Compositions	1	2	3	4
	F1	F1	F1	F1+0,8pce amine
	SSBR A	SSBR B	SSBR C	SSBR A
Initiateur	nBuLi	HMINli	nBuLi	nBuLi
Stoppeur	MeOH	MeOH	MeOH+Amine invention	MeOH invention
<hr/>				
Propriétés à l'état non vulcanisé				
ML(1+4)100°	51	55	54	51
<hr/>				
Propriétés à l'état vulcanisé				
Shore	64,0	58,8	56,5	59,4
MA10	5,10	3,83	3,48	3,95
MA100	1,72	1,71	1,61	1,57
MA300	2,03	2,26	2,19	1,96
MA300/MA100	1,18	1,32	1,36	1,25
Scott 20° Fr	18,1	20,9	20,4	19,0
Ar%	520	580	580	570
PH	33,2	25,1	26,1	29,4
(déf = 40%)				
<hr/>				
Propriétés dynamiques en déformation( 10Hz / déf 0,15%-50%)				
DeltaG*	4,05	1,09	1,03	1,95
tgδ	0,355	0,216	0,224	0,266
G"	1,230	0,433	0,436	0,690
<hr/>				

Le tableau 1 montre que les trois compositions conformes à l'invention 2 à 4 présentent des propriétés d'hystérèse notablement améliorées par rapport à la composition témoin 1, et ceci aussi bien pour une déformation faible (valeurs de  $\text{tg}\delta$  et  $G''$ ) que pour une déformation importante (valeurs de  $\text{PH}$ ), et que ces compositions conformes à l'invention présentent des propriétés de renforcement et de tenue à la rupture notablement meilleures que celles de la composition témoin (valeurs de MA300/MA100 et de Scott 20°). Cette amélioration pouvant donc être obtenue avec un polymère non fonctionnalisé (compositions 3 et 4).

On constate en outre que la composition 4, tout en étant meilleure que la composition témoin pour les raisons précitées, présente des propriétés légèrement inférieures à celles des compositions 2 et 3, ce qui montre que l'introduction de l'amine liée au polymère ou parfaitement dispersée dans la matrice élastomérique par ajout en solution avant stripping est plus efficace pour améliorer les propriétés d'hystérèse et de cohésion mécanique.

### Exemple 2

On utilise la même formule de base F1 que dans l'exemple 1 et les trois SSBR suivants :

- SSBR D :  $\text{Tg} = -38^\circ\text{C}$  ; teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ;  $\text{ML}(1+4)100^\circ = 70$
- SSBR E :  $\text{Tg} = -38^\circ\text{C}$  ; teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ; fonctionnalisé à l'aide de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3) ;  $\text{ML}(1+4)100^\circ = 60$
- SSBR F :  $\text{Tg} = -38^\circ\text{C}$  ; teneur en 1,2 = 41 % ; teneur en styrène = 26 % ; étoilé à l'aide du tétrachlorure d'étain ;  $\text{ML}(1+4)100^\circ = 70$ .

La synthèse de tous ces élastomères est réalisée selon un procédé continu, de la façon suivante :

### Préparation des SSBR D et E

Dans un réacteur de 14 litres de capacité utile avec agitateur de type turbine, on introduit en continu du cyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofurane aux rapports massiques 100 : 10,00 : 4,30 : 0,3 ainsi qu'une solution de n-butyllithium (SSBR D: 460 micromoles de n-BuLi actif pour 100 grammes de monomères, SSBR E: 500 micromoles). Les débits de ces différentes solutions sont calculés pour que le temps de séjour soit de 40 minutes sous forte agitation. La température est maintenue constante à  $60^\circ\text{C}$ . En sortie du réacteur, les conversions

mesurées sur des prélèvement sont de 85 % (SSBR D) et 88 % (SSBR E). Les deux SBR contiennent 26 % de styrène incorporé (en masse) et une teneur de 41 % en liaisons-1,2 pour la partie butadiénique.

Le SSBR D est stoppé à l'aide de méthanol (rapport MeOH/n-BuLi = 1,5).

Le SSBR E est stoppé par addition de D3 (rapport D3/n-BuLi = 0,40). Un temps de contact entre le polymère et le D3 de 40 minutes est assuré à l'aide d'un second réacteur agité et chauffé à 60°C.

Pour les deux élastomères, on ajoute 0,8 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N-phényl-p-phénylenediamine utilisés comme antioxydants. Les polymères sont séparés du solvant par stripping du solvant à la vapeur d'eau puis séchés sur outil à 100°C pendant 10 minutes. Les viscosités inhérentes (dans le toluène) sont mesurées avant l'opération de stripping.

Le taux de fonction  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$  est déterminé à l'aide d'un dosage RMN du proton.

Le dosage RMN  $^1\text{H}$  est effectué sur un échantillon ayant subi trois cycles de dissolution dans le toluène et coagulation dans le méthanol afin d'éliminer toute trace éventuelle d'hexaméthylcyclotrisiloxane résiduel (non lié au polymère). La masse moléculaire du SSBR E est de 175 000 g.mole $^{-1}$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du SSBR E fonctionnalisé diméthylsilanol est caractérisé par des massifs à 0,05 ppm et 0,1 ppm correspondant au groupement  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . Le taux de motif  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$  est de 4,6 méq/kg soit un taux de chaînes fonctionnalisées de 81 %.

#### Préparation du SSBR F

Le SSBR F est synthétisé dans des conditions analogues à celles décrites pour les SSBR D et E à l'exception toutefois de la quantité de BuLi utilisée ainsi que du mode de stoppage.

La quantité de n-BuLi actif est de 900 micromoles pour cent grammes de monomères.

A la sortie du réacteur la conversion est de 92 % (viscosité : 1,26 dl/g), le tétrachlorure d'étain est injecté en amont d'un mélangeur statique comportant 24 éléments. Les antioxydants sont ajoutés 5 minutes après l'injection de  $\text{SnCl}_4$ . La viscosité après étoilage est de 1,85 dl/g.

On réalise six compositions référencées 5 à 10 de la façon suivante :

Composition 5 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR D ;

composition 6 : composition 5 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI ;

composition 7 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR E ;

composition 8 : composition 7 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI ;

composition 9 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR F ;

composition 10 : composition 9 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI.

La réalisation des compositions par mélange ainsi que leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. Pour les compositions 6, 8 et 10, l'addition de l'amine a été réalisée au mélangeur interne lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les compositions 5, 7 et 9 sont des compositions témoins, les compositions 6, 8 et 10 étant conformes à l'invention.

Les tests sont opérés dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, les résultats étant donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Compositions 5		6		7		8		9		10	
	F1	F1+amine		F1	F1+amine		F1	F1+amine		F1	F1+amine
DDCHMI		0,8pce				0,8pce				0,8pce	
		SSBR D				SSBR E				SSBR F	
Stoppeur		MeOH				D3				SnCl4	

Propriétés à l'état non vulcanisé											
ML(1+4) 100°	79	76	87	86	43	42					

Propriétés à l'état vulcanisé											
Shore	63,3	59,0	59,2	58,8	60,8	58,7					
MA10	5,12	4,05	3,89	3,72	4,53	4,13					
MA100	1,57	1,43	1,61	1,69	1,54	1,46					
MA300	1,75	1,73	2,01	2,23	1,74	1,71					
MA300/MA100	1,11	1,21	1,25	1,32	1,13	1,17					

Scott 20° Fr	21,1	20,9	24,0	25,0	17,6	18,1					
Ar%	650	680	610	590	600	620					
PH	33,1	29,1	24,6	22,5	37,4	35,6					
(déf = 40%)											

Propriétés dynamiques en déformation ( 10Hz / déf 0,15%-50%)											
DeltaG*	4,81	2,70	1,48	1,18	3,00	2,23					
tgδ	0,370	0,281	0,249	0,228	0,336	0,305					
G"	1,430	0,890	0,576	0,488	1,060	0,843					

Les compositions 6, 8 et 10 conformes à l'invention montrent que l'addition de l'amine libre permet, avec n'importe quel élastomère fonctionnalisé ou étoilé, d'améliorer significativement les hystérèses et le renforcement par rapport aux propriétés obtenues avec les compositions classiques obtenues sans addition d'amine libre.

Exemple 3

On utilise les formules de base F2 et F3 suivantes :

Formule F2

SBR	100
Silice (1)	60
Huile aromatique	20
Agent de liaison(2)	4 , 8
ZnO	2 , 5
Acide stéarique	1 , 5
Antioxydant (6PPD)	1 , 9
Cire ozone C32T	1 , 5
Soufre	1 , 1
Sulfénamide (CBS)	2
Diphénylguanidine	1 , 1

(1) = Silice ZEOSIL 1165 (fabriqué par la société Rhône-Poulenc)

(2) = Agent de liaison: Si69 Dégussa

Formule F3

SBR	100
Silice (1)	40
Noir N234	40
Huile aromatique	40
Agent de liaison(2)	3,2
ZnO	2,5
Acide stéarique	1,5
Antioxydant (6PPD)	1,9
Cire ozone C32T	1,5
Soufre	1,1
Sulfénamide (CBS)	2
Diphénylguanidine	0,8

(1) = Silice ZEOSIL 1165 (de la société Rhône-Poulenc)

(2) = Agent de liaison: Si69 de la société Degussa

A l'aide de ces deux formules de base on réalise des compositions en utilisant les élastomères SSBR A et SSBR B de l'exemple 1.

Ces compositions sont les suivantes :

composition 11 : formule F2, le SBR étant SSBR A ;

composition 12 : formule F2, le SBR étant SSBR B ;

composition 13 : formule F2, le SBR étant SSBR A avec en outre 0,8 pce de DDCHMI ;

composition 14 : formule F3, le SBR étant SSBR A ;

composition 15 : formule F3, le SBR étant SSBR B.

Les compositions 11 et 14 sont des compositions témoins, les compositions 12 et 13 et 15 étant conformes à l'invention.

La réalisation des compositions par mélange ainsi que leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. L'addition de l'amine libre pour la composition 13 s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont consignés dans les tableaux 3 et 4.

TABLEAU 3

Compositions	11	12	13
Formule	F2	F2	F2+amine
Amine			0,8pcéDDCHMI
SSBR	SSBR A	SSBR B	SSBR A
Initiateur	nBuLi	HMINLi	nBuLi
Stoppeur	MeOH	MeOH	MeOH
<hr/>			
Propriétés à l'état non vulcanisé			
ML(1+4) 100°	64	78	69
<hr/>			
Propriétés à l'état vulcanisé			
Shore	64,2	57,2	55,3
MA10	5,41	3,68	3,38
MA100	1,88	1,72	1,52
MA300	2,20	2,44	2,13
MA300/MA100	1,17	1,42	1,40
<hr/>			
Scott 20° Fr	22,8	23,5	23,1
Ar%	570	540	570
PH	27,2	18,9	22,8
(déf = 35%)			
<hr/>			
Propriétés dynamiques en déformation( 10Hz / déf 0,15%-50%)			
DeltaG*	3,07	0,39	0,38
tgδ	0,281	0,143	0,148
G"	0,878	0,247	0,252
<hr/>			

Le tableau 3 montre, à la vue des propriétés à l'état vulcanisé, que l'addition de la dodécylhexaméthylèneimine libre (composition 13) ou que la présence de l'hexaméthylèneimine en bout de chaîne (composition 12) permet là encore d'améliorer significativement les hystérèses et le renforcement par rapport aux propriétés obtenues avec la composition classique 11 non conforme à l'invention.

TABLEAU 4

Compositions	14	15
Formule	F3	F3
SSBR	SSBR A	SSBR B
Initiatuer	nBuLi	HMINLi
Stoppeur	MeOH	MeOH

Propriétés à l'état non vulcanisé

ML(1+4) 100°	56	72
--------------	----	----

Propriétés à l'état vulcanisé

Shore	63,4	61,9
MA10	5,22	4,77
MA100	1,62	1,75
MA300	1,72	2,07
MA300/MA100	1,06	1,18

Scott 20° Fr	17,8	19,0
Ar%	650	580

PH	42,1	35,3
(déf = 40%)		

Propriétés dynamiques en déformation( 10Hz / déf 0,15%-50%)

DeltaG*	6,04	3,91
tgδ	0,421	0,365
G"	1,770	1,250

Ce tableau montre que, dans le cas d'une charge à base de noir et de silice en proportion massique 50/50, l'addition d'amine dans la chaîne de l'élastomère améliore les propriétés d'hystéreses et de renforcement par rapport à celles obtenues avec le mélange témoin 14 correspondant dont l'élastomère ne contient pas d'amine.

Exemple 4

Dans cet exemple on utilise les quatre compositions suivantes :

composition 16 : formule F1 de base dans laquelle le SBR est le SSBR A ;

composition 17 : composition 16 dans laquelle la DPG est remplacée par 1,9 pce de dodécylhexaméthylèneimine (DDCHMI), soit 7,1 mmoles, la teneur en mmoles de la DDCHMI étant la même que celle de la DPG dans la formule de base F1 (7,1 mmoles, également) ;

composition 18 : composition 16 dans laquelle la teneur en DPG est de 2,5 pce (soit 11,8 mmoles) au lieu de 1,50 pce (7,1 mmoles) ;

composition 19 : composition 16, dans laquelle on a ajouté 1,2 pce (4,5 mmoles) de DDCHMI.

Seule la composition 19 est conforme à l'invention, les compositions 16 à 18 étant des compositions témoins.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. L'addition des amines, pour les compositions 17 et 19, s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont consignés dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Compositions	16	17	18	19
formule	F1	F1	F1	F1
DPG(PCE) (mmol)	1,50 (7,1)	0	2,5(11,8)	1,5(7,1)
DDCHMI RAJOUTEE(PCE)	0	1,9(7,1)	0	1,2(4,5)
-----	-----	-----	-----	-----
Propriétés à l'état non vulcanisé				
ML(1+4) 100°	51	46	47	54
-----	-----	-----	-----	-----
Propriétés à l'état vulcanisé				
Shore	64,0	63,3	62,8	60,0
MA10	5,10	5,17	4,32	4,15
MA100	1,72	1,50	1,89	1,65
MA300	2,03	1,57	2,59	2,07
MA300/MA100	1,18	1,05	1,37	1,25
-----	-----	-----	-----	-----
Scott 20° Fr	18,1	18,3	20,4	20,8
Ar%	520	670	500	560
-----	-----	-----	-----	-----
PH	33,2	38,4	26,2	29,3
(déf = 35%)				
-----	-----	-----	-----	-----
Propriétés dynamiques en déformation( 10Hz / déf 0,15%-50%)				
DeltaG*	4,05	3,43	2,71	1,64
tgδ	0,355	0,308	0,306	0,254
G"	1,230	1,050	0,872	0,605
-----	-----	-----	-----	-----

Cet exemple montre que la composition la plus efficace pour réduire l'hystérèse aux faibles déformations est la composition où l'on associe à la fois DPG et DDCHMI (composition 19).

Exemple 5

On utilise les quatre compositions suivantes :

composition 20 : formule F1 de base où le SBR est le SSBR A ;

composition 21 : composition 20 dans laquelle on a ajouté 0,4 pce (2,2 mmoles) de dicyclohexylamine (DCHA) ;

composition 22 : composition 20 dans laquelle on a ajouté 0,8 pce (3,8 mmoles) de DCHA ;

composition 23 : composition 20 dans laquelle on a ajouté 0,8 pce (3 mmoles) de DDCHMI.

La composition 20 est la composition témoin, les compositions 21 à 23 étant conformes à l'invention.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1.

L'addition des amines, pour les compositions 21, 22 et 23, s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

TABLEAU 6

Compositions	20	21	22	23
formule	F1	F1	F1	F1
DCHA (pce/mmoles)	0	0,4/2,2	0,8/3,8	
DDCHMI RAJOUTEE (pce/mmmoles)	0	0	0	0,8/3
Propriétés à l'état non vulcanisé				
ML(1+4) 100°	51	51	50	51
Propriétés à l'état vulcanisé				
Shore	64,0	63,1	61,8	59,4
MA10	5,10	4,78	4,79	3,95
MA100	1,72	1,70	1,72	1,57
MA300	2,03	2,03	2,06	1,96
MA300/MA100	1,18	1,19	1,20	1,25
Scott 20° Fr	18,1	19,8	20,3	19,0
Ar%	520	550	560	570
PH	33,6	30,5	30,3	29,4
(déf = 35%)				
Propriétés dynamiques en déformation( 10Hz / déf 0,15%-50%)				
DeltaG*	4,05	3,42	3,23	1,95
tgδ	0,355	0,327	0,322	0,266
G"	1,230	1,070	1,010	0,690

Cet exemple montre que l' addition d'amines DCHA et DDCHMI permet de réduire par rapport au témoin les hystérèses aux faible et forte déformations. Cependant la DDCHMI (composition 23) présente une efficacité plus importante.

Exemple 6

On utilise les compositions suivantes :

composition 24 : formule F1 où le SBR est le SSBR A ;

composition 25 : composition 24 à laquelle on a ajouté 0,8 pce de DDCHMI ;

composition 26 : formule F1 où l'on utilise 5,7 pce de Si266 de la société Degussa (bispropyltriéthoxysilane disulfure) au lieu des 6,4 pce de Si69 ;

composition 27 : composition 26 comportant en outre 0,8 pce de DDCHMI.

Les compositions 25 et 27 sont conformes à l'invention, les compositions 24 et 26 étant des compositions témoins.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1. Pour les compositions 25 et 27, l'addition des amines s'effectue au mélangeur interne, lors de la première étape de ce travail thermomécanique.

Les résultats sont consignés dans le tableau 7

TABLEAU 7

Compositions	24	25	26	27
formule	F1	F1	F1	F1
Si69 (pce)	6,4	6,4	0	0
Si266 (pce)	0	0	5,7	5,7
DDCHMI (pce)	0	0,8	0	0,8

Propriétés à l'état non vulcanisé

ML(1+4) 100°	51	51	49	48

Propriétés à l'état vulcanisé

Shore	64,0	59,4	59,0	58,2
MA10	5,10	3,95	4,09	4,01
MA100	1,72	1,57	1,20	1,18
MA300	2,03	1,96	1,19	1,11
MA300/MA100	1,18	1,25	0,99	0,94
Scott 20° Fr	18,1	19,0	16,1	15,0
Ar%	520	570	720	750
PH	33,2	29,4	42,8	44,1
(déf = 35%)				

Propriétés dynamiques en déformation ( 10Hz / déf 0,15%-50%)

DeltaG*	4,05	1,95	2,68	2,38
tgδ	0,355	0,266	0,312	0,295
G"	1,230	0,690	0,905	0,818

Cet exemple montre que l'addition de DDCHMI permet une amélioration plus importante de l'hystérèse aux faibles déformations dans le cas d'un agent de liaison conforme à l'invention (Si69 ou Si266) et que l'utilisation de Si69 (comportant quatre atomes de soufre dans la molécule) donne de meilleurs résultats que l'utilisation de Si266 qui ne comporte que deux atomes de soufre

dans la molécule en ce qui concerne l'hystérèse à faibles et fortes déformations et le renforcement.

Exemple 7

On utilise les compositions suivantes :

composition 28 : formule F1 où le SBR est le SSBR A ;

composition 29 : formule F1 où le SBR est le SSBR B ;

composition 30 : composition 29 ne contenant que 3,2 pce de Si69 ;

composition 31 : composition 29 dépourvue d'agent de liaison ;

composition 32 : formule F1 dans laquelle le SBR est le SSBR C ;

composition 33 : composition 32, où la teneur en Si69 n'est que de 3,2 pce ;

composition 34 : composition 32 dépourvue d'agent de liaison.

Les compositions 29, 30, 32 et 33 sont conformes à l'invention, les compositions 28, 31, 34 étant des compositions témoins.

La réalisation des compositions et leur vulcanisation sont effectuées comme dans l'exemple 1.

Les résultats sont donnés dans le tableau 8.

TABLEAU 8

Composition	28	29	30	31	32	33	34
Formule	F1	F1	F1	F1	F1	F1	F1
Si69 (pce)	6,4	6,4	3,2	0	6,4	3,2	0
SSBR	A	B	B	B	C	C	C

Propriétés à l'état non vulcanisé

ML(1+4) 100°	51	55	68	147	54	59	132
--------------	----	----	----	-----	----	----	-----

Propriétés à l'état vulcanisé

Shore	64,0	58,8	60,0	66,8	56,5	59,2	65,0
MA10	5,10	3,83	4,64	7,65	3,48	4,33	7,28
MA100	1,72	1,71	1,36	0,94	1,61	1,37	0,78
MA300	2,03	2,26	1,52	0,52	2,19	1,59	0,41
MA300/MA100	1,18	1,32	1,12	0,55	1,36	1,16	0,53
Scott 20° Fr	18,1	20,9	18,0	8,0	20,4	18,6	7,1
Ar%	520	580	720	1030	580	680	1020
PH	33,2	25,1	33,5	54,7	26,1	33,7	59,9
(déf = 35%)							

Propriétés dynamiques en déformation ( 10Hz / déf 0,15%-50%)

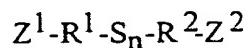
DeltaG*	4,05	1,09	1,74	4,32	1,03	1,77	5,15
tg δ	0,355	0,216	0,242	0,263	0,224	0,252	0,297
G"	1,230	0,433	0,590	1,110	0,436	0,618	1,390

Cet exemple montre que la présence de groupes aminés n'est pas suffisante pour améliorer le compromis de propriétés hystéritiques et de cohésion mécanique, il faut en outre la présence d'un agent de liaison conforme à la formule (I), et de préférence la teneur en agent de liaison ou ensemble d'agents de liaison conformes à cette formule doit être au moins égal à 4 % de la teneur en poids de la silice, ou de l'ensemble des silices dans la composition, ce qui est le cas des compositions 29, 30, 32 et 33, les résultats étant meilleurs pour les compositions 29 et 32 où la teneur en agent de liaison est supérieure à 4 % du poids de silice.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits, à partir desquels on peut envisager d'autres modes de réalisation de l'invention.

Revendications

1. Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre caractérisée en ce qu'elle comporte :
  - a) au moins un polymère choisi dans l'ensemble constitué par les polymères diéniques, les copolymères oléfine/diène monomère et les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogénés ;
  - b) de la silice comme charge ;
  - c) au moins un agent favorisant la liaison entre la silice et le polymère, cet agent ayant la formule (I)



dans laquelle

n est un nombre entier de 2 à 8 ;

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkylènes substitués ou non substitués ayant un total de 1 à 18 atomes de carbone et les groupes arylènes substitués ou non substitués ayant un total de 6 à 12 atomes de carbone ; Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup>, qui peuvent être identiques ou différents,

$\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ -Si- \\ | \\ R^4 \\ | \\ R^5 \end{array}$

représentent chacun un groupe

où R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup>, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les groupes phényles, les groupes alcoxyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes cycloalcoxyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, à la condition qu'au moins un des R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> soit un alcoxyde ou un cycloalcoxyde ; d) au moins une guanidine substituée par au moins deux groupes qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis chacun dans l'ensemble constitué par les groupes alcoyles, aryles ou aralcoyles ;

et en ce qu'elle présente au moins une des caractéristiques suivantes :

- elle comporte au moins un polymère diénique qui comporte au moins un groupe terminal aminé qui lui est lié en extrémité de chaîne, le polymère étant alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol ;
- la composition comporte au moins une amine aliphatique ou cycloaliphatique libre.

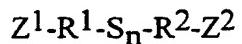
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge est constituée entièrement de silice, ou elle en contient au moins 40 % en poids et avantageusement au moins 50 % en poids.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que dans l'agent de liaison de formule (I), n est supérieur à 2, ou s'il y a plusieurs tels agents, au moins 80 % de n est supérieur à 2 pour l'ensemble de ces composés.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la teneur en agent de formule (I), ou en mélange de tels agents, est d'au moins 4 % en poids par rapport au poids de la silice, ou du mélange de silices, utilisés comme charge.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la teneur en guanidine, ou en mélange de guanidines, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la teneur en amine libre, ou en mélange d'amines libres, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une amine libre aliphatique ou cycloaliphatique dispersée de façon homogène dans la composition.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère est réalisé en solution et en ce que l'amine est introduite dans cette solution après l'arrêt de la polymérisation , avant stripping du solvant.
9. Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique comportant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Bande de roulement obtenue par vulcanisation de la bande de roulement selon la revendication 9.
11. Enveloppe de pneumatique comportant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

12. Enveloppe de pneumatique obtenue par vulcanisation de l'enveloppe de pneumatique selon la revendication 11.

Documents reçus  
n° : 02-06-98  
Non examinés par  
l'I.N.P.J.

## REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre caractérisée en ce qu'elle comporte :
  - a) au moins un polymère choisi dans l'ensemble constitué par les polymères diéniques, les copolymères oléfine/diène monomère et les copolymères iso-oléfine/para-alkylstyrène halogénés ;
  - b) de la silice comme charge ;
  - c) au moins un agent favorisant la liaison entre la silice et le polymère, cet agent ayant la formule (I) :



dans laquelle :

n est un nombre entier de 2 à 8,

$R^1$  et  $R^2$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkylènes substitués ou non substitués ayant un total de 1 à 18 atomes de carbone et les groupes arylènes substitués ou non substitués ayant un total de 6 à 12 atomes de carbone,

$Z^1$  et  $Z^2$ , qui peuvent être identiques ou différents,

représentent chacun un groupe  $\begin{array}{c} R^3 \\ | \\ Si-R^4 \\ | \\ R^5 \end{array}$

où  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$ , qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis chacun dans l'ensemble formé par les groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les groupes phényles, les groupes alcoxyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes cycloalcoxyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, à la condition qu'au moins un des  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$  soit un alcoxyle ou un cycloalcoxyle ;

- d) au moins une guanidine substituée par au moins deux groupes qui peuvent être identiques ou différents et qui sont choisis chacun dans l'ensemble constitué par les groupes alcoyles, aryles ou aralcoyles ;

Document reçus  
N° : D2-06-97  
Non examinés par  
I.N.P.I.

et en ce qu'elle présente au moins une des caractéristiques suivantes :

- elle comporte au moins un polymère diénique qui comporte au moins un groupe terminal aminé d'une amine aliphatique ou cycloaliphatique qui lui est lié en extrémité de chaîne, le polymère étant alors dépourvu de groupement alcoxysilane et de groupement silanol ;
  - la composition comporte au moins une amine aliphatique ou cycloaliphatique libre.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge est constituée entièrement de silice, ou elle en contient au moins 40 % en poids et avantageusement au moins 50 % en poids.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que dans l'agent de liaison de formule (I), n est supérieur à 2, ou s'il y a plusieurs tels agents, au moins 80 % de n est supérieur à 2 pour l'ensemble de ces composés.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la teneur en agent de formule (I), ou en mélange de tels agents, est d'au moins 4 % en poids par rapport au poids de la silice, ou du mélange de silices, utilisés comme charge.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la teneur en guanidine, ou en mélange de guanidines, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la teneur en amine libre aliphatique ou cycloaliphatique, ou en mélange d'amines libres aliphatiques ou cycloaliphatiques, est de 0,5 à 4 % en poids par rapport à la silice ou au total des silices, cette teneur étant avantageusement de 1 à 3 % en poids.

Documents reçus  
le : 02-06-98  
Non examinés par  
l'I.N.P.I.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une amine libre aliphatique ou cycloaliphatique dispersée de façon homogène dans la composition.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère est réalisé en solution et en ce que l'amine aliphatique ou cycloaliphatique est introduite dans cette solution après l'arrêt de la polymérisation , avant stripping du solvant.
9. Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique comportant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Bande de roulement obtenue par vulcanisation de la bande de roulement selon la revendication 9.
11. Enveloppe de pneumatique comportant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
12. Enveloppe de pneumatique obtenue par vulcanisation de l'enveloppe de pneumatique selon la revendication 11.